Untersuchungen über die Konstitution des einfach kombinierten Zwischenproduktes eines tetrazotierten Diamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Paul Neunhoeffer
aus Heidenheim a/Brenz.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. November 1911.

Erlangen 1911.
Druck der Universitätsbuchdruckerei von E. Th. Jacob.

115

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Dekan: Herr Prof. Dr. Varnhagen.
Referent: Herr Prof. Dr. Fischer.

Meinen Eltern

in tiefer Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des
Herrn Prof. Dr. G. Schultz
am chemisch-technischen Laboratorium der königl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Ich möchte nicht unterlassen, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für das stete Wohlwollen und die gütige Unterstützung, die er mir zuteil werden liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Disposition.

	Seite
Einleitung	7—9
Experimenteller Teil	10—58
1) Farbstoffe aus Benzidin und Naphtoldisulfosäure R	10—21
2) Gemischte Farbstoffe	21—26
3) Farbstoffe aus Benzidin und Naphtionsäure . . .	26—40
a) Isolierung der bei der Reduktion entstehenden Diamidonaphtalinsulfosäure	40—42
b) Isolierung des bei der Reduktion entstehenden 4-Amido-4-oxydiphenyls	42—44
c) Ersatz der zweiten Diazogruppe des einfach kombinierten Zwischenproduktes durch Halogen	44—47
d) Reduktion von Congo	48—58
Schlusswort	59—62

Einleitung.

Während die Diazoverbindungen sich rasch und vollständig mit Phenolen und Aminen, welche freie Ortho- oder Parastellungen enthalten, kombinieren, entstehen bei Diazoverbindungen (Tetrazoverbindungen) von Diaminen vom Charakter des Benzidins auch beim Überschuss der beiden Komponenten (Phenole, Amine) Zwischenprodukte, welche beim längerem Stehen oder Erwärmen in den eigentlichen Farbstoff übergehen.

Derartige Zwischenprodukte, welche demnach noch eine freie Diazogruppe enthalten, wurden zuerst im Jahre 1883 von G. Schultz bei der Einwirkung von Tetrazodiphenyl auf β-Naphtoldisulfosäure R (2, 3, 6 Disulfosäure) beobachtet. (Ber. 1884, XVII, 461).

G. Schultz beobachtete nämlich, dass, wenn Tetrazodiphenyl auf eine alkalische Lösung der oben genannten Sulfosäure einwirkt, selbst wenn von letzterer 2 Moleküle vorhanden sind, sich zunächst ein roter Farbstoff bildet, welcher erst beim Erwärmen in den eigentlichen blauen Disazofarbstoff

$$\text{Benzin} \begin{matrix} \rightarrow \text{Naphtoldisulfosäure} \\ \rightarrow \text{Naphtoldisulfosäure} \end{matrix}$$

übergeht.

Auch Böttiger, der Erfinder des Congorots erwähnt in seinem Patente No. 28753, dass man die Mischung aus Tetrazodiphenyl und naphtionsaurem Na-

tron 24 Stunden stehen lassen muss, um den Farbstoff zu gewinnen.

Die Erklärung für dieses eigentümliche Verhalten wird dann später im Patente No. 39096 gegeben, in welchem es folgendermassen heisst:

„In dem Patente No. 28753 ist angegeben, dass bei der Darstellung desjenigen Azofarbstoffes, welcher durch Kombination von Tetrazodiphenylsalzen mit Naphtionsäure entsteht und unter dem Namen „Congo" in den Handel kommt, die Mischung der beiden Komponenten längere Zeit, ca. 24 Stunden stehen muss.

Diese Vorschrift beruht auf der Beobachtung, dass bei der Einwirkung von 1 Molekül der Tetrazoverbindung auf 2 Moleküle naphtionsauren Natrons nicht sofort der Farbstoff „Congo", sondern zunächst ein Zwischenprodukt, gebildet aus 1 Molekül Tetrazodiphenyl und 1 Molekül Naphtionsäure entsteht, welches erst nach längerer Zeit auf das 2. Molekül Naphtionsäure reagiert. Analog wie die Naphtionsäure verhalten sich auch die anderen in dem Patente No. 28753 erwähnten Amine und Amidosäuren. Zunächst kombiniert sich immer 1 Molekül Tetrazodiphenyl mit 1 Molekül eines Amins oder einer Amidosäure zu einem Zwischenprodukt, welches sich dann mit einem zweiten Molekül eines Amins oder eines Phenols, oder deren Sulfosäuren, vereinigen lässt etc."

Es lag z. B. sehr nahe, anzunehmen, dass das Zwischenprodukt aus Benzidin und Naphtionsäure teilweise aus einer Diazoamidoverbindung besteht, welche erst im Verlaufe der eigentlichen Farbstoffbildung (Congo) in die Azoverbindung übergeht.

Diese Annahme lag umso eher nahe, als Vaubl in einer Reihe von Azofarbstoffen nicht unbeträchtliche

Mengen von Diazoamidoverbindungen nachgewiesen hat (Vaubl II, 281—84).

Da nun der Verlauf der Farbstoffbildung bei Congo noch nicht weiter untersucht war, wurde im Verlaufe dieser Arbeit weiter hierauf eingegangen. Auch über diese Zwischenprodukte und deren Umkochungsprodukte sind in folgendem einige Versuche angestellt.

Die oben erwähnten Zwischenprodukte gehen bekanntlich beim Verkochen unter Stickstoffentwicklung in sogenannte „umgekochte Zwischenprodukte“ über, welche wegen ihrer schwachen und unansehnlichen Farbe keinen technischen Wert besitzen (vergl. Schultz-Heumann IV, 1102).

Experimenteller Teil.

Farbstoffe aus Benzidin und Naphtoldisulfosäure R.

Über die Beobachtung des Zwischenproduktes bei der Einwirkung von Tetrazodiphenyl auf R-Salz von G. Schultz, heisst es Ber. 1884, XVII, 463, folgendermassen:

„Ein sehr eigentümliches Verhalten gegen diejenige β-Naphtoldisulfosäure, deren Natriumsalz in Alkohol unlöslich ist, (sogenannte Naphtoldisulfosäure R) zeigt das aus Benzidin entstehende Tatrazodiphenyl.

Wird ein Molekül eines Tetrazodiphenylsalzes mit einer alkalischen Lösung von 1 Molekül der erwähnten β-Naphtoldisulfosäure zusammengebracht, so entsteht ein roter Farbstoff, der sich durch Kochsalz vollständig aus seinen Lösungen abscheiden lässt. Im Filtrat ist weder β-Naphtoldisulfosäure noch Tetrazodiphenyl nachweisbar. Der rote Farbstoff gibt beim Erwärmen keine blaue Substanz.

Lässt man 1 Molekül Tetrazodiphenyl auf eine kalte verdünnte Lösung von 2 Mol. obiger β-Naphtoldisulfosäure einwirken, so entsteht ebenfalls ein roter Farbstoff, der sich mit Kochsalz aussalzen lässt. Das Filtrat enthält sodann noch 1 Molekül unveränderte β-Naphtoldisulfosäure.

Erwärmt man jedoch die aus 1 Molekül der Diazoverbindung und 2 Molekülen der Disulfosäure erhaltene

Lösung, so entsteht ein blauer Körper, der auf Zusatz von Mineralsäure ausfällt. Nach dem Abfiltrieren lässt sich dann in dem Filtrat keine β-Naphtoldisulfosäure mehr nachweisen.

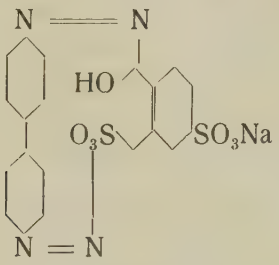
Der Rückstand löst sich in Wasser mit reiner Farbe. Wird die so gewonnene Lösung zur Trockne eingedampft, so erhält man eine bronceglänzende Masse, die sich im Wasser mit blauer Farbe löst. Durch Alkalien wird die Lösung rot gefärbt. Fügt man Salzsäure hinzu, so fällt ein violetter Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen wieder blau färbt."

Von mir angestellte Versuche haben obige Angaben bestätigt, nämlich, dass sich gleiche Moleküle Tetrazodiphenyl und R-Säure zu einem Körper verbinden, welcher noch eine freie Diazogruppe enthält.

Zu diesem Zwecke wurde 1 Molekül Tetrazodiphenylchloridlösung dargestellt, und diese Tetrazolösung zu einer alkalischen Lösung von 1 Molekül naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz) gegeben. Die Tetrazolösung lässt man unter andauerndem Umrühren und unter guter Kühlung in die alkalische Lösung des R-Salzes aus einem Tropftrichter langsam einfliessen, wobei man darauf achten muss, dass die Lösung stets alkalisch bleibt. Das einfach kombinierte Zwischenprodukt bildet sich nun sofort nach dem Zusammengeben der beiden Lösungen. Nach kurzem Stehen wurde der Körper mit Kochsalzlösung abgeschieden. Im Filtrate wurde weder Tetrazodiphenyl, noch β-Naphtoldisulfosäure gefunden.

Da dieser Körper beim Absaugen eine schleimige Masse gab, dauerte es einen ganzen Tag lang, bis der Körper abgesaugt und gut ausgewaschen war, und so eine Paste erhalten werden konnte, welche zu Diazo-

stickstoffbestimmungen geeignet war. Infolgedessen war natürlich bereits eine Zersetzung, d. h. die Umwandlung der freien Diazogruppe in eine Hydroxylgruppe, eingetreten, sodass der Körper nicht mehr der Formel



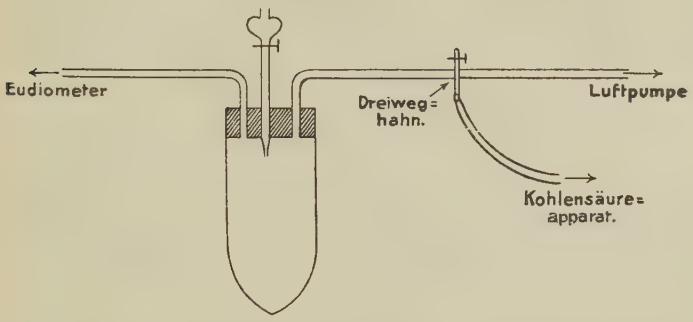
entsprach, sondern bereits einen geringeren Gehalt von Diazostickstoff aufwies.

Die so gewonnene Paste wurde zur Bestimmung des Gehaltes an Diazostickstoff, (freie Diazogruppe) verwand, welche nach folgender Methode ausgeführt wurde:

„In ein starkes Reagenzglas von 10—12 cm Länge und ca. 3 cm Durchmesser wiegt man die Substanz ein, und verschliesst mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen, durch welchen 2 gebogene Glasröhren, die mit dem Gummistopfen im Inneren des Reagenzrohres abschliessen, und ein fein ausgezogener Tropftrichter geführt werden.

Nun wird der Apparat, nachdem der Quetschhahn zum Eudiometer geschlossen wurde, luftleer gesaugt und dann mit Kohlensäure gefüllt; nun nochmals leer gesaugt und wiederum mit Kohlensäure gefüllt und der Quetschhahn zum Eudiometer geöffnet. Der Tropftrichter muss vorher bis über den Hahn mit ausgekochtem Wasser gefüllt werden. Nun lässt man ca. 2 cm hoch starke Salzsäure einlaufen und erhitzt vorsichtig zum Sieden. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung lässt man aus

dem Tropftrichter ausgekochtes Wasser zulaufen, bis der Apparat beinahe gefüllt ist. Den Gasrest treibt man durch einen Kohlensäurestrom in das Eudiometer über.“ (H. Meyer, S. 596).



Zunächst wurde eine Wasserbestimmung dieser Paste ausgeführt, um den Wassergehalt derselben zu bestimmen.

Wasserbestimmung.

Tigel + Paste	13,3243	gr
Tigel	10,4383	gr
=	2,8860	gr Paste.

Nach der Trocknung bei 110° C blieb das Gewicht bei 11,8712 gr konstant.

Tigel + wasserfreie Substanz	11,8712	gr
Tigel	10,4383	gr
wasserfreie Substanz =	1,4329	gr

2,8860 gr Paste entsprechen also 1,4329 gr wasserfreier Substanz.

Am nächsten Tage, nachdem das Auswaschen und Absaugen des Körpers beendet war, (also am zweiten Tage nach der Herstellung des Körpers) wurde am Vormittage die erste Diazostickstoffbestimmung ausgeführt:

1,9127 gr Paste = 0,9497 gr wasserfreie Substanz gaben 32,3 ccm N; b = 708 mm; t = 21° C.

Dies entspricht 3,60 % Diazostickstoff.

Die am Nachmittage ausgeführte Bestimmung gab für 1,3423 gr Paste = 0,6664 gr wasserfreie Substanz 15,1 ccm N; b = 708 mm; t = 20° C, welche 2,41 % Diazostickstoff entsprechen.

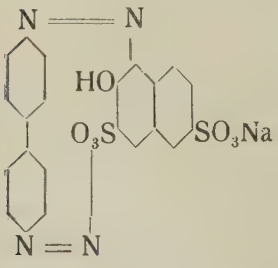
Am dritten Tage nach der Herstellung des Körpers wurden am Vormittage für 1,9763 gr Paste = 0,9812 gr wasserfreie Substanz 12,6 ccm N; b = 710 mm; t = 20° C gefunden, was einem Prozentgehalt von 1,37 % Diazostickstoff entspricht.

Am Nachmittag dieses Tages gaben 1,1102 gr Paste = 0,5512 gr wasserfreie Substanz nur mehr 2,2 ccm N; b = 708 mm; t = 20° C = 0,42 % Diazostickstoff.

Am Vormittage des vierten Tages nach der Herstellung des Körpers wurde nochmals eine Diazostickstoffbestimmung ausgeführt und gaben hierbei

1,8656 gr Paste = 0,9263 gr wasserfreie Substanz 3,2 ccm N; b = 708 mm; t 21° C = 0,36 % Diazostickstoff.

Für den Körper der Konstitution



$C_{22}H_{12}N_4 \cdot OH \cdot SO_3 \cdot SO_3Na$
Mol. Gew. 532.

wurden

Berechnet Diazo N 5,26 %	Gefunden: Diazostickstoff:	
	Am 2ten Tage nach Herstellung des Körpers:	
	1) Am Vormittag	3,60 %
	2) Am Nachmittag	2,41 %
	Am 3ten Tage nach Herstellung des Körpers:	
	3) Am Vormittag	1,37 %
	4) Am Nachmittag	0,42 %
	Am 4ten Tage nach Herstellung des Körpers:	
	5) Am Vormittag	0,36 %

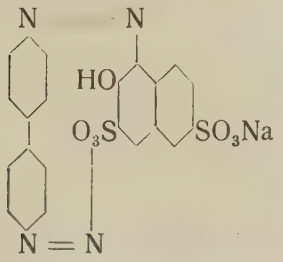
Die Reihenfolge dieser Bestimmungen zeigt deutlich die Abnahme des Gehaltes an Diazostickstoff an den einzelnen Tagen nach der Herstellung des Körpers, oder die Umwandlung der noch freien Diazogruppe in die Hydroxylgruppe.

Ein Teil dieses als Paste vorliegenden Körpers wurde mit konz. Salpetersäure zersetzt, wobei ein in Ammoniak löslicher gelbbraunen Niederschlag entstand, welcher abfiltriert wurde. Im Filtrate konnte wohl H_2SO_4 nachgewiesen werden, jedoch kein Chlor.

Nachdem also der Gehalt an Diazostickstoff bis auf 0,36 % gesunken war, wurde ein Teil dieses Körpers im Trockenschranke einer Temperatur von 110° C während $1^1/_2$ Tage ausgesetzt. Hierauf wurde diese getrocknete Substanz auf Diazostickstoff geprüft. Es konnte jedoch in derselben kein Diazostickstoff mehr nachgewiesen werden, woraus zu ersehen ist, dass die anfäng-

lich noch vorhandene freie Diazogruppe sich in eine Hydroxylgruppe umgewandelt hat.

Nach obigen Versuchen ist man wohl berechtigt, anzunehmen, dass die Tetrazodiphenyllösung mit dem einen Molekül Naphtoldisulfosäure einen Körper gebildet haben muss, in welchem auch die zweite Diazogruppe an die Naphtoldisulfosäure gebunden, und dass das Chloratom des Diazochlorids ausgetreten ist. Demnach muss sich ein Körper folgender Konstitution anfänglich gebildet haben.



$C_{22}H_{12}N_4 \cdot OH \cdot SO_3 \cdot SO_3Na$
Mol. Gew. 532

Nach den vorangehenden Versuchen war es von Interesse zu sehen, was aus dem anfänglich diazostickstoffhaltigen Körper entstanden war, nachdem derselbe mit starker Salzsäure zur Bestimmung des Diazostickstoffgehaltes gekocht wurde, und ob die Umwandlung der freien Diazogruppe in eine Hydroxylgruppe quantitativ verlaufen war.

Zu diesem Zwecke wurden die bei den Diazostickstoffbestimmungen zurückgebliebenen Rückstände abfiltriert, gut ausgewaschen und getrocknet.

Die von diesem Körper gemachten Analysen zeigten, dass der ursprünglich diazostickstoffhaltige Körper durch das Kochen mit Salzsäure zur Bestimmung des Diazostickstoffes, vollständig in einen solchen mit einer Hydroxylgruppe übergegangen war.

Bei den Analysen wurden für diesen Körper folgende Werte erhalten:

I. 0,1309 gr Substanz gaben 6,5 ccm N; b = 722 mm; t = 21°C = 5,36 % N

0,1788 gr Substanz gaben 0,0253 gr Na_2SO_4 = 4,58 % Na

0,1428 gr Substanz gaben 0,2641 gr CO_2 und 0,0380 gr H_2O = 50,45 % C und 3,01 % H.

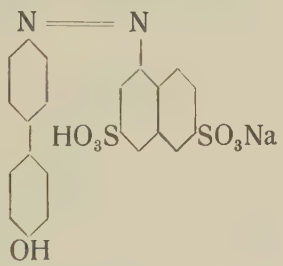
II. 0,0990 gr Substanz gaben 4,8 ccm N; b = 715 mm; t = 18°C = 5,26 % N

0,1389 gr Substanz gaben 0,2574 gr CO_2 und 0,0367 gr H_2O = 50,51 % C und 2,05 % H

9,2365 gr Substanz gaben 0,0314 gr Na_2SO_4 = 4,34 % Na

Berechnet: für $C_{22}H_{12}N_2 \cdot (OH)_2 \cdot SO_3H \cdot SO_3Na$

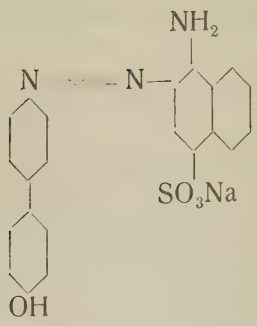
C	= 50,57 %
H	= 2,87 %
N	= 5,36 %
S	= 12,26 %
Na	= 4,40 %
O	= 24,52 %
Sa.	: 99,98 %



Gefunden wurde:

	I.	II.
C	= 50,45 %	50,51 %
H	= 3,01 %	2,95 %
N	= 5,36 %	5,26 %
Na	= 4,58 %	4,34 %

Ein diesem Körper ähnlicher Farbstoff wurde im Jahre 1891 erfunden, und führte den Namen „Rouge d'oxyamidodiphényle", und ist dies eine Oxyamido-diphenyl-azo-1-naphtylamin-4-sulfosäure:



Schultz-Heumann IV, 2 · 1064, giebt hierüber folgendes an:

„Dargestellt wurde dieser Farbstoff durch Kombination der einem Molekül entsprechenden Menge Tetrazodiphenyl, und der einem Molekül entsprechenden Menge Amidobenzol-p-disulfosäure. Das auf diese Weise entstehende wenig beständige Produkt, wurde mit naphtionsaurem Natron behandelt, wobei Amidobenzol-p-disulfosäure regeneriert wird, und statt derselben Naphtionsäure in das Molekül eintritt.

Dieser Farbstoff bildet ein rotes Pulver, das sich in Salzsäure mit blauvioletter Farbe löst, während Natronlauge eine rote Lösung ergibt. Ungebeizte Baumwolle wird in alkalischem Bade rot gefärbt."

Nunmehr wurde ein Farbstoff durch Kombination von 1 Molekül Tetrazodiphenyl und 2 Molekülen R-Salz dargestellt. Unter andauerndem Umrühren und guter Kühlung lässt man die Tetrazodiphenylchloridlösung in die alkalische Lösung des R-Salzes langsam einfliessen, wobei sich sofort das einfach kombinierte Zwischenprodukt bildet. Während der Kombination muss stets darauf geachtet werden, dass die Lösung immer alkalisch bleibt. Nach zweitägigem Stehen wurde aufgekocht, und der Farbstoff mit Kochsalzlösung ausge-

schieden. Für denselben wurden bei den Analysen folgende Resultate erhalten:

Zunächst wurde zur Bestimmung des dem Farbstoffe beigemengten Kochsalzes eine Chlorbestimmung gemacht, desgl. eine Wasserbestimmung.

Wasserbestimmung:

Tigel + Substanz	14,2736 gr
Tigel	13,7398 gr
Substanz	0,5338 gr

Nach der Trocknung bei 110° C blieb das Gewicht bei 14,2489 gr konstant.

Tigel + wasserfreie Substanz	14,2489 gr
Tigel	13,7398 gr
wasserfreie Substanz =	0,5091 gr

0,5338 gr Substanz
— 0,5091 gr wasserfreie Substanz
= 0,0247 gr H_2O = **4,62** % H_2O.

Kochsalzbestimmung:

0,3790 gr Substanz = 0,3615 gr wasserfreie Substanz gaben 0,0312 gr AgCl.
= **2,13** % Cl = **3,51** % NaCl.

Bei den folgenden Analysen muss nun der
Wassergehalt = 4,62 %
und der Kochsalzgehalt = 3,51 %
= 8,13 % Verunreinigung des Körpers in Rechnung gezogen werden.

Die Analysen ergaben nun folgende Werte:

1. 0,1354 gr Subst. = 0,1244 gr kochsalzfreier Subst. gaben 7,2 ccm N; b = 722 mm; t = 17°C = **6,30** % N

0,1750 gr Subst. = 0,1608 gr kochsalzfreier Subst.
gaben 0,2486 gr CO_2 und
0,0380 gr H_2O
— 0,0080 gr H_2O an Wassergeh. für 0,1750 gr
= 0,0300 gr H_2O für 0,1608 gr reine Subst.
= **42,16** % C und **2,05** % H

0,1261 gr Subst. = 0,1159 gr kochsalzfreier Subst.
gaben 0,1186 gr $BaSO_4$ = **13,97** % S

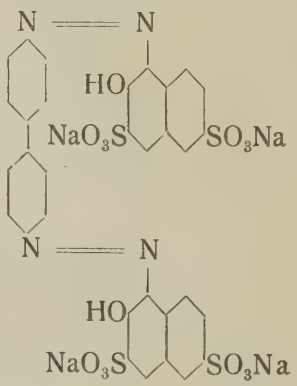
II. 0,1204 gr Subst. = 0,1107 gr kochsalzfreier Subst.
gaben 6,4 ccm N; b = 713 mm;
t = 20°C = **6,19** % N

0,1742 gr Subst. = 0,1601 gr kochsalzfreier Subst.
gaben 0,2498 gr CO_2 und
0,0380 gr H_2O
— 0,0080 gr H_2O an Wassergehalt
= 0,0300 gr H_2O für 0,1601 gr reine Subst.
= **42,51** % C und **2,07** % H

0,1405 gr Subst. = 0,1291 gr kochsalzfreier Subst.
gaben 0,1318 gr $BaSO_4$ = **14,02** % S

Berechnet: für $C_{32}H_{16}N_4 \cdot (OH)_2 \cdot (SO_3Na)_4$

C	= 42,57 %
H	= 1,99 %
N	= 6,20 %
S	= 14,19 %
Na	= 10,20 %
O	= 24,83 %
Sa.	= 99,98 %



Gefunden wurde:

	I.	II.
C =	42,16 %	42,51 %
H =	2,05 %	2,07 %
N =	6,30 %	6,19 %
S =	13,97 %	14,02 %

Von gemischten Farbstoffen der Benzidinreihe wurde nunmehr ein Farbstoff durch Kombination von 1 Molekül Tetrazodiphenyl mit 1 Molekül R-Salz und 1 Molekül α-Naphtol dargestellt. Unter stetigem Umrühren und guter Kühlung lässt man die Tetrazodiphenylchloridlösung in die alkalische Lösung von 1 Molekül R-Salz einfliessen. Hierauf lässt man einige Zeit stehen, und fügt dann abermals unter gutem Umrühren die alkalische Lösung von 1 Molekül α-Naphtol zu. Nun überlässt man das Gemisch der Komponenten sich selbst. Nach zweitägem Stehen wurde aufgekocht, und nach dem Erkalten der Lösung der Farbstoff ausgesalzen.

Zunächst wurde ebenfalls zur Bestimmung des dem Farbstoffe beigemengten Kochsalzes eine Chlorbestimmung gemacht, ebenso eine Wasserbestimmung.

Wasserbestimmung:

Tigel + Substanz	13,1148 gr
Tigel	— 12,5967 gr
	= 0,5181 gr Substanz

Nach der Trocknung bei 110° C blieb das Gewicht bei 13,0992 gr konstant. 13,0992 gr

Tigel	— 12,5967 gr
	= 0,5025 gr wasserfreie Subst.
Substanz	0,5181 gr
wasserfreie Substanz	— 0,5025 gr
	= 0,0156 gr H_2O
	= **3,01** % H_2O.

Kochsalzbestimmung.

0,3198 gr Subst. = 0,3102 gr wasserfreie Substanz
gaben 0,1331 gr AgCl = **10,60** % Cl
= **17,46** % NaCl

Bei den nun folgenden Analysen muss nun
der Wassergehalt = 3,01 % und
der Kochsalzgehalt = 17,46 %

= 20,47 % Verunreinigung in Rechnung gezogen werden.

Bei den Analysen wurden folgende Werte erhalten:

I. 0,1544 gr Subst. = 0,1228 gr wasserfreie Subst.
gaben 9,2 ccm N; b = 714 mm; t = 20° C
= **8,04** % N

0,1537 gr Subst. = 0,1223 gr wasserfreie Subst.
gaben 0,2468 gr CO_2 und
0,0370 gr H_2O
— 0,0046 gr H_2O für Wassergehalt

= 0,0324 gr H_2O für 0,1223 gr reine Subst.
= **54,80** % C und **2,93** % H

0,2117 gr Subst. = 0,1684 gr wasserfreie Subst.
gaben 0,1181 gr $BaSO_4$ = **9,200** % S

II. 0,1185 gr Subst. = 0,0943 gr wasserfreie Subst.
gaben 7,1 ccm N; b = 714 mm; t = 19° C
= **8,12** % N

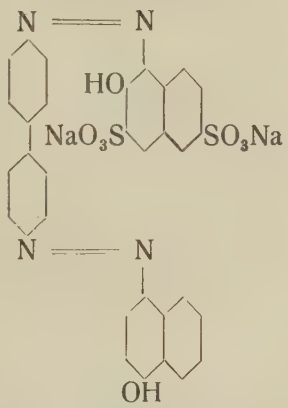
0,1554 gr Subst. = 0,1238 gr wasserfreie Subst.
gaben 0,2496 gr CO_2 und
0,0364 gr H_2O
— 0,0046 gr H_2O für Wassergehalt

= 0,0318 gr H_2O für 0,1236 gr reine Subst.
= **55,02** % C und **2,83** % H

0,2327 gr Substanz = 0,1851 gr wasserfreie Subst.
gaben 0,1239 gr $BaSO_4$ = **9,18** % S

Berechnet: für $C_{32}H_{18}N_4 \cdot (OH)_2 \cdot (SO_3Na)_2$

C	= 55,01 %
H	= 2,86 %
N	= 8,02 %
S	= 9,17 %
Na	= 6,59 %
O	= 18,33 %
Sa.	= 99,98 %



Gefunden:

	I.	II.
C	= 54,80 %	55,02 %
H	= 2,93 %	2,83 %
N	= 8,04 %	8,12 %
S	= 9,20 %	9,18 %

Auf die gleiche Art, wie auf S. 21 beschrieben, wurde nun ein gemischter Farbstoff dargestellt, durch Kombination von 1 Molekül Tetrazodiphenyl mit 1 Molekül R-Salz und 1 Molekül β-Naphtol.

Von diesem Körper wurde zunächst ebenfalls eine Wasser- und eine Chlorbestimmung gemacht.

Wasserbestimmung:

Tigel + Substanz	12,1145 gr
Tigel	— 11,5648 gr
	= 0,5479 gr Substanz

Nach der Trocknung bei 110° C blieb das Gewicht bei 12,0863 gr konstant.

12,0863 gr
Tigel — 11,5648 gr
= 0,5215 gr wasserfreie Substanz
Substanz 0,5497 gr
wasserfreie Subst. — 0,5215 gr
= 0,0282 gr H_2O = **5,13** % H_2O

Kochsalzbestimmung:

0,3953 gr Subst. = 0,3751 gr wasserfreie Subst. gaben 0,1186 gr AgCl = **7,81** % Cl = **12,87** % NaCl

Bei den nachfolgenden Analysen dieses Körpers muss der Wassergehalt = 5,13 % und der Kochsalzgehalt = 12,87 %
= 18,00 % Verunreinigung in Rechnung gezogen werden.

Bei den Analysen wurden folgende Werte erhalten:

I. 0,1159 gr Subst. = 0,0951 gr wasserfreie Subst. gaben 7,2 ccm N; b = 716 mm; t = 20° C = **8,14** % N

0,1440 gr Subst. = 0,1181 gr reine Substanz gaben 0,2386 gr CO_2 und 0,0390 gr H_2O
— 0,0073 gr H_2O für Wassergehalt
= 0,0317 gr H_2O für 0,1181 gr reine Subst. = **55,03** % C und **2,96** % H

0,2890 gr Subst. = 0,2370 gr wasserfreie Subst. gaben 0,1571 gr $BaSO_4$ = **9,07** % S

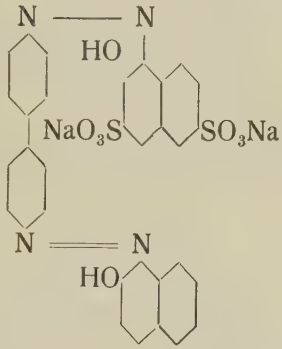
II. 0,1203 gr Subst. = 0,0987 gr wasserfreie Subst. gaben 47,4 ccm N; b = 717 mm; t = 20° C = **8,08** % N

0,1261 gr Subst. = 0,1034 gr wasserfreie Subst.
gaben 0,2091 gr CO_2 und
0,0334 gr H_2O
— 0,0046 gr H_2O für Wassergehalt
= 0,0288 gr H_2O für 0,1034 gr reine Subst.
= **55,12** % C und **3,09** % H

0,2801 gr Subst. = 0,2297 gr wasserfreie Subst.
gaben 0,1532 gr $BaSO_4$ = **9,14** % S

Berechnet: für $C_{32}H_{18}N_4 \cdot (OH)_2 \cdot (SO_3Na)_2$

C	= 55,01 %
H	= 2,86 %
N	= 8,02 %
S	= 9,17 %
Na	= 6,59 %
O	= 18,33 %
Sa.	= 99,98 %



Gefunden:

	I.	II.
C	= 55,03 %	55,12 %
H	= 2,96 %	3,09 %
N	= 9,14 %	8,08 %
S	= 9,07 %	9,14 %

Trotzdem, wie aus dem Vorangehenden ersichtlich ist, sich bei der Kombination von 1 Molekül Tetrazodiphenyl mit 2 Molekülen eines Amins oder Phenols sich zuerst ein Zwischenprodukt bildet, welches die zweite Diazogruppe an die erste Komponente gebunden enthält, so ist doch eine glatte Kombination der zweiten Diazogruppe mit einem weiteren Molekül einer Komponente möglich, was aus den Analysen der gemischten Farbstoffe hervorgeht.

Jedoch benötigt die zweite Diazogruppe zur Kombination mit einem zweiten Molekül eines Amins oder Phenols bedeutend längere Zeit (ca. 24 Stunden), während sich die Kombination der ersten Diazogruppe mit dem ersten Molekül einer Komponente sofort vollzieht. Es tritt also eine bedeutend geringere Neigung, oder eine gewisse Widerstandsfähigkeit der zweiten Diazogruppe bei einem einfach kombinierten Tetrazodiphenyl zu Tage, was jedenfalls in der Konstitution des zuerst sich bildenden Zwischenproduktes seine Ursache hat.

Wegen der raschen Zersetzlichkeit dieses Zwischenproduktes, wobei die Diazogruppe in eine Hydroxylgruppe übergeht, ist es nicht möglich, diesen Körper ohne Zersetzung zu isolieren (vergl. Versuche auf S. 15).

Farbstoffe aus Benzidin und Naphtionsäure.

Um auf das bei der Congodarstellung entstehende Zwischenprodukt näher eingehen zu können, wurde zunächst dieser Farbstoff selbst hergestellt und untersucht.

Es wurde ein Molekül tetrazotiertes Benzidin mit genau der theoretisch entsprechenden Menge von 2 Molekülen naphtionsaurem Natron kombiniert, indem man die Tetrazodiphenylchloridlösung unter beständigem Umrühren und guter Kühlung in die alkalische Lösung des naphtionsauren Natrons einfliessen lässt.

Hiervon wurde nun

I. ein Teil 20 Stunden stehen gelassen, und dann 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei jedoch die tiefrote Färbung des „Congo“ nicht auftrat.

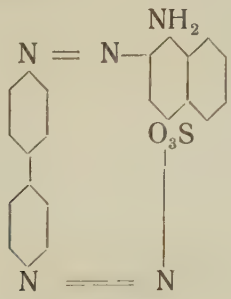
II. Ein anderer Teil wurde 4 Tage lang stehen gelassen und dann aufgekocht; aber auch hier zeigte sich die Congofarbe nicht.

Dagegen wurde der Farbstoff ohne Schwierigkeiten erhalten, wenn die Tetrazolösung des Benzidins mit etwas überschüssigem Naphtionat kombiniert wurde.

Kombiniert man nun 1 Molekül eines Tetrazodiphenyls mit 1 Molekül naphtionsaurem Natron, so entsteht ein rotbrauner Körper, welcher sich glatt aus seiner Lösung abscheiden lässt, ohne dass in dem Filtrate noch Tetrazodiphenyl oder naphtionsaures Natron nachweisbar ist.

Lässt man 1 Molekül einer Tetrazodiphenylchloridlösung auf 2 Moleküle naphtionsauren Natrons einwirken, so entsteht ebenfalls ein rotbrauner Körper als Zwischenprodukt, der sich aus seinen Lösungen abscheiden lässt, wobei jedoch im Filtrate noch naphtionsaures Natron nachweisbar ist.

Dies berechtigt wohl zu der Annahme, dass auch beim Congoprozess ein Zwischenprodukt entsteht, in welchem zuerst nur das eine Molekül kombiniert, während das 2. Molekül erst durch längeres Stehen der Lösung und Erwärmen derselben herangebracht werden kann, sodass auch hier zunächst ein Körper folgender Konstitution entsteht:



Um die Konstitution dieses Zwischenproduktes aufzuklären, wurden folgende Versuche vorgenommen:

Versuch I.

Ein Molekül Benzidin wurde in 250 ccm Wasser + 6 Molekül HCl diazotiert, und die Tetrazochloridlösung zu einer mit Sodalösung alkalisch gemachten Lösung von 1 Molekül naphtionsaurem Natron unter andauerndem Umrühren und guter Kühlung gegeben. Der ausgeschiedene Farbstoff wurde abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

Bei den Analysen dieses Körpers wurden folgende Werte gefunden:

I. 0,1652 gr Subst. gaben 0,3385 gr CO_2 u. 0,0609 gr H_2O
= **55,87** % C und **4,05** % H

II. 0,1357 gr Subst. gaben 0,2800 gr CO_2 u. 0,0618 gr H_2O
= **56,27** % C und **5,01** % H

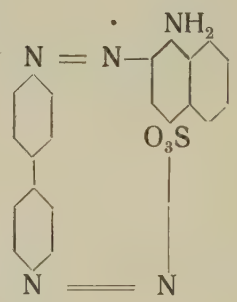
0,1090 gr Subst. gaben 7,2 ccm N; b=720 mm; t=17° C
= **7,25** % N

III. 0,1083 gr Subst. gaben 0,2288 gr CO_2 u. 0,0456 gr H_2O
= **57,67** % C und **4,67** % H

0,1164 gr Subst. gaben 7,9 ccm N; b=721 mm; t=17° C
= **7,46** % N

Berechnet: für $C_{22}H_{15}N_5SO_3$.

C	= 61,53 %
H	= 3,50 %
N	= 16,31 %
S	= 7,45 %
O	= 11,18 %
Sa.	= 99,97 %



Gefunden:

	I.	II.	III.
C =	55,87 %	56,67 %	57,67 %
H =	4,05 %	5,01 %	4,67 %
N =		7,25 %	7,46 %

Aus den Resultaten dieses ersten Versuches war schon zu erkennen, dass das einfach kombinierte Zwischenprodukt bereits zum grössten Teil zersetzt war, und ein Ersatz der zweiten Diazogruppe durch eine Hydroxylgruppe schon sehr weit vorgeschritten, dasselbe also in das sogenannte umgekochte Zwischenprodukt übergegangen war, was jedenfalls auf die Erwärwärmung bei der Trocknung auf dem Wasserbade zurückznführen ist.

Versuch II.

1 Molekül Benzidin + 6 Moleküle HCl wurden in 250 ccm Wasser diazotiert, und die Tetrazochloridlösung zu einer Lösung von 1 Molekül naphtionsaurem Natron in 1000 ccm Wasser + 44 gr essigsaurem Natron gegeben, also in essigsaurer Lösung kombiniert. Man lässt die Tetrazodiphenylchloridlösung unter guter Kühlung und beständigem Umrühren in die essigsaure Lösung des naphtionsauren Natrons langsam einfliessen wobei sich sofort das einfach kombinierte Zwischenprodukt bildet.

Vor der Kombination muss man berechnen, wieviel essigsaures Natron nötig ist, um die freie HCl der Tetrazodiphenylchloridlösung zu binden, sodass am Ende der Kombination nur ein geringer Überschuss von Essigsäure vorhanden ist.

Nun wurde über Nacht auf Eis stehen gelassen, dann abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen, auf einem Tonteller abgepresst und im Vakuum getrocknet, da die Resultate der Análysen in Versuch I schon zeigten, dass eine Zersetzung eingetreten sein musste die wohl grösstenteils auf die Trocknung auf dem Wasserbade zurückzuführen ist. Um dies zu vermeiden, wurde der Körper im Vakuum getrocknet.

Bei den Analysen dieses Körpers wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,1105 gr Subst. gaben 12 ccm N; b=704 mm; t=14° C
= **11,82** % N

II. 0,1428 gr Subst. gaben 0,3196 gr CO_2 u. 0,0599 gr H_2O
= **60,99** % C und **4,62** % H
0,1013 gr Subst. gaben 10,8 ccm N; b=710 mm; t=16° C
= **11,50** % N

III. 0,1258 gr Subst. gaben 0,2664 gr CO_2 u. 0,0490 gr H_2O
= **57,71** % C und **4,29** % H

Gefunden[1]):

	I.	II.	III.
C =		60,99 %	57.71 %
H =		4,62 %	4,29 %
N =	11,82 %	11,50 %	10,02 %

Versuch III.

1 Molekül Benzidin wurden in 125 ccm Wasser + 6 Moleküle HCl diazotiert. Diese Tetrazolösung wurde nun zu einer essigsauren Lösung von 1 Molekül naphtionsaurem Natron in 300 ccm Wasser gegeben. Bei diesem Versuche wurden 0,5 gr weniger als die berechnete Menge naphtionsauren Natrons angewandt, um zu vermeiden, auch nur geringe Teile von zweifach kombiniertem Benzidin mit zu erhalten. Nun wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Bei den Analysen dieses Körpers wurden folgende Werte erhalten:

---

1) Zwischen Analyse II. und III. liegt ein Zeitraum von 10 Tagen.

I. 0,2916 gr Subst. gaben 0,1550 gr $BaSO_4$ = **7,27** % S
0,2097 gr Subst. gaben 19,3 ccm N; b = 716 mm;
t = 18°C = **10,00** % N
0,1376 gr Subst. gaben 0,3042 gr CO_2 u. 0,0447 gr H_2O
= **60,23** % C und **3,57** % H

II. 0,1443 gr Subst. gaben 13,2 ccm N; b = 712 mm;
t = 18°C = **9,88** % N
0,2123 gr Subst. gaben 0,1423 gr $BaSO_4$ = **7,18** % S
0,1414 gr Subst. gaben 0,3104 gr CO_2 u. 0,0486 gr H_2O
= **59,83** % C und **3,81** % H

III. 0,2944 gr Subst. gaben 0,1542 gr $BaSO_4$ = **7,20** % S
0,1747 gr Subst. gaben 15,6 ccm N; b = 716 mm;
t = 20°C = **9,61** % N
0,1479 gr Subst. gaben 0,3247 gr CO_2 u. 0,0491 gr H_2O
= **59,83** % C und **3,68** % H

Gefunden:

	I.	II.	III.
C =	60,23 %	59,83 %	59,83 %
H =	3,57 %	3,81 %	3,68 %
N =	10,00 %	9,88 %	9,61 %
S =	7,27 %	7,18 %	7,20 %

Versuch IV.

Der Körper wurde in genau den gleichen Verhältnissen wie im vorangehenden Versuche dargestellt und ebenfalls im Vakuum getrocknet. Hiervon wurden speziell Stickstoffbestimmungen gemacht, um die Abnahme des Stickstoffgehaltes näher festzustellen:

Nachdem der Körper drei Tage zur Trocknung im Vakuum gestanden hatte, wurde am vierten Tage nach der Herstellung desselben am Vormittage für

I. 0,1357 gr Subst. 14,5 ccm N; b = 718 mm
t = 21°C = 11,47 % N gefunden.

Am Nachmitfage des gleichen Tages gaben

II. 0,1247 gr Subst. 12,9 ccm N; b = 716 mm;
t = 20°C = 11,13 % N.

Am fünften Tage nach der Herstellung vormittags gaben

III. 0,1497 gr Subst. 15,1 ccm N; b = 716 mm;
t = 21°C = 10,80 % N

Am Nachmittage dieses Tages wurden für

IV. 0,1092 gr Subst. 10,8 ccm N; b = 716 mm;
t = 21°C = 10,59 % N gefunden.

Am sechsten Tage nach der Herstellung des Körpers wurden 3 Stickstoffbestimmungen ausgeführt, und zwar 2 Verbrennungen vormittags, bei welchen für

V. 0,1435 gr Subst. 13,7 ccm N; b = 720 mm;
t = 21°C = 10,28 % N und für

VI. 0,1233 gr Subst. 11,4 ccm N; b = 720 mm;
t = 20°C = 10,00 % N gefunden wurden.

Am Nachmittage dieses Tages gaben

VII. 0,1741 gr Subst. 16,3 ccm N; b = 720 mm;
t = 20°C = 10,13 % N.

Im Verlaufe dieses letzten Tages hatte also der Stickstoffgehalt nur um ca. 0,1 % abgenommen, sodass man annehmen kann, dass die Umwandlung der Diazogruppe in eine Hydroxylgruppe um so langsamer vor sich geht, je mehr sich diese Umwandlung ihrem Ende nähert.

Diese gleiche Beobachtung wurde auch bei der Bestimmung des Diazostickstoffes (freie Diazogruppe) auf Seite 14 gemacht, bei welcher am Nachmittage des dritten Tages nach der Herstellung des Körpers ein Gehalt von 0,42 % Diazostickstoff gefunden wurde, und dieser Körper am Vormittage des darauffolgenden Tages noch einen Gehalt von 0,36 % Diazostickstoff aufwies.

Die letzte Stickstoffbestimmung des in Versuch IV dargestellten Körpers wurde am Vormittage des siebenten Tages nach der Herstellung desselben ausgeführt, und gaben

VIII. 0,1390 gr Substanz 12,4 ccm N; b = 718 mm; t = 21°C = 9,65 % N.

In Form einer Tabelle zusammengestellt zeigt sich die Abnahme des Stickstoffgehaltes folgendermassen:

Es wurden gefunden am

4. Tage nach Herstellung des Körpers	
vormittags	11,47 % N
nachmittags	11,13 % N
5. Tage nach Herstellung des Körpers	
vormittags	10,80 % N
nachmittags	10,59 % N
6. Tage nach Herstellung des Körpers	
vormittags I	10,28 % N
vormittags II	10,00 % N
nachmittags	10,13 % N
7. Tage nach Herstellung des Körpers	
vormittags	9,65 % N

Versuch V.

Der Körper wurde auf die gleiche Art dargestellt, wie in den beiden vorausgegangenen Versuchen.

Nachdem der Körper $2^1/_2$ Tage zur Trocknung im Vakuum gestanden hatte, wurde am dritten Tage nach der Herstellung desselben die erste Analyse ausgeführt.

An diesem Tage gaben:

I. 0,1165 gr Subst. 0,2611 gr CO_2 und 0,0438 gr H_2O = **61,11** % C und **4,12** % H

0,1266 gr Subst. 14,7 ccm N; b = 716 mm; t = 21°C = **12,43** % N

0,2589 gr Subst. 0,1426 gr $BaSO_4$ = **7,53** % S

Am vierten Tage gaben

II. 0,1034 gr Subst. 0,2264 gr CO_2 und 0,0423 gr H_2O = **59,67** % C und **4,54** % H

0,1502 gr Subst. 16,1 ccm N; b = 716 mm; t = 20°C = **11,53** % N

0,2863 gr Subst. 0,1523 gr $BaSO_4$ = **7,30** % S

Am fünften Tage gaben

III. 0,1133 gr Subst. 0,2814 gr CO_2 und 0,0448 gr H_2O = **59,63** % C und **4,40** % H

0,1111 gr Subst. 11,2 ccm N; b = 718 mm; t = 21°C = **10,82** % N

0,2305 gr Subst. 0,1253 gr $BaSO_4$ = **7,46** % S

Am sechsten Tage nach der Herstellung des Körpers wurde nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt und gaben hierbei

IV. 0,1346 gr Subst. 12,8 ccm N; b = 718 mm; t = 20°C = **10,26** % N

Am siebenten Tage gaben

V. 0,1110 gr Subst. 0,2374 gr CO_2 und 0,0432 gr H_2O = **58,26** % C und **4,32** % H

0,1082 gr Subst. 10,3 ccm N; b = 716 mm; t = 19°C = **10,29** % N

In diesem Versuche zeigt sich die Abnahme des Stickstoffgehaltes in Form einer Tabelle folgendermassen:

Es wurden gefunden am

3. Tage nach Herstellung des Körpers	12,43 % N
4. Tage nach Herstellung des Körpers	11,53 % N
5. Tage nach Herstellung des Körpers	10,82 % N
6. Tage nach Herstellung des Körpers	10,26 % N
7. Tage nach Herstellung des Körpers	10,29 % N

Vergleicht man die auf S. 33 aufgestellte Tabelle mit oben stehender, so erkennt man, dass die Abnahme des Stickstoffgehaltes, welcher durch den fortschreiten-

den Ersatz der freien Diazogruppe durch eine Hydroxylgruppe hervorgerufen wird, vom vierten Tage nach der Herstellung des Körpers an bis zum sechsten Tage in den beiden Versuchen vollständig gleichmässig verlief; nur am siebenten Tage zeigte sich eine Abweichung von 0,6 %.

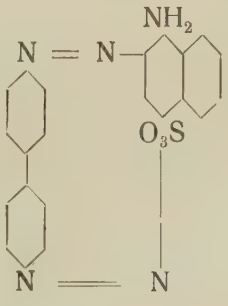
Da nun sämtliche Analysen eine stetige Abnahme des Stickstoffgehaltes zeigten, wurde dieser Körper nach den letzten Bestimmungen 2 Tage einer Temperatur von 110° C im Trockenschranke ausgesetzt, um zu sehen, wie weit diese Abnahme des Stickstoffgehaltes fortschreitet. Alsdann wurden von diesem Körper noch 2 Stickstoffbestimmungen ausgeführt, welche folgende Resultate ergaben:

I. 0,1193 gr Subst. gaben 8,7 ccm N; b = 718 mm;
t = 21°C = **7,83** % N

II. 0,1391 gr Subst. gaben 10,2 ccm N; b = 718 mm;
t = 20°C = **7,91** % N

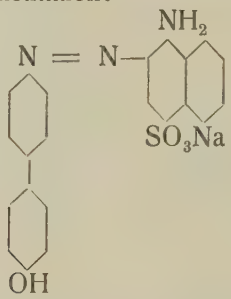
Die Reihenfolge dieser verschiedenen Versuche zeigt nun, dass es trotz des vorsichtigsten Arbeitens unmöglich ist, den einfach kombinierten Körper (Zwischenprodukt) des tetrazotierten Benzidins ohne angefangene Zersetzung zu isolieren, für welchen folgende theoretische Werte berechnet wurden:

C	= 61,53 %
H	= 3,50 %
N	= 16,31 %
S	= 7,45 %
O	= 11,18 %
Sa.	= 99,97 %



Wie die verschiedenen Analysen in den einzelnen Versuchen zeigen, ist bei allen Versuchen eine Zersetzung des Zwischenproduktes (Ersatz der freien Diazogruppe durch eine Hydroxylgruppe, wodurch eine Abnahme des Stickstoffgehaltes bedingt wird) mit der Zeit erfolgt. Zu Beginn der Untersuchungen lag zum grössten Teil ein Körper obiger Konstitution vor, wie speziell die Stickstofftabellen in Versuch IV und V zeigen, und der hohe Prozentgehalt an C (60,95 % in Versuch II und 61,12 % in Versuch V), welcher dann im Verlaufe der folgenden Tage wieder abnahm, und sich dem Werte des umgekochten einfach kombinierten Zwischenproduktes des tetrazotierten Benzidins nähert.

Wie nun aus den verschiedenen erhaltenen Werten der einzelnen Analysen ersichtlich ist, nähern sich alle Werte von Anfang gegen Ende immer mehr den entsprechenden Werten des umgekochten Zwischenproduktes mit der Konstitution:



$C_{22}H_{16}N_3SO_4Na$ Mol. Gew. 441
mit den berechneten Werten

C	=	59,86 %
H	=	3,62 %
N	=	9,52 %
S	=	7,25 %
O	=	14,51 %
Na	=	5,21 %
Sa.	=	99,97 %

sodass man anzunehmen berechtigt ist, dass der erstere Körper unter Stickstoffabgabe nach und nach in den letzteren übergeht. Jedoch scheint eine noch weiter gehendere Zersetzung stattzufinden, wenn der Körper erwärmt wird. Dies ist ersichtlich aus den Stickstoffbestimmungen in Versuch V, nachdem die Substanz 2 Tage im Trockenschrank einer Temperatur von 110° C ausgesetzt war, und aus Versuch I, bei welchem der Körper nach der Herstellung auf dem Wasserbade getrocknet wurde.

Da nun dieser einfach kombinierte Körper (Zwischenprodukt) des tetrazôtierten Benzidins noch Diazostickstoff enthalten sollte, so wurden in dieser Richtung Versuche angestellt. Hierzu wurde der zu Versuch V hergestellte Körper verwand, und zwar wurde diese Bestimmung des Diazostickstoffs am siebenten Tage nach der Herstellung des Körpers vorgenommen, nachdem derselbe an diesem Tage im Vergleieh zu Versuch IV einen höheren Prozentgehalt an Stickstoff aufwies.

Die Bestimmung des Diazostickstoffes in diesem Körper wurde nach der auf S. 12 beschriebenen Methode ausgeführt.

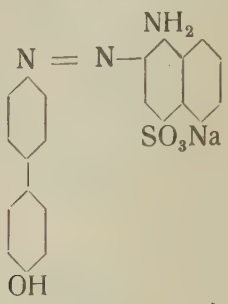
Auf diese Weise wurden für den in Versuch V zur letzten Analyse benutzten Körper folgende Werte für Dizostickstoff gefunden:

I. 0,1078 gr Subst. gaben 0,6 ccm N; b = 713 mm; t = 17°C = **0,605** % Diazostickstoff.

II. 0,2402 gr Substanz gaben 1,3 ccm N; b = 713 mm; t = 20°C = **0,58** % Diazostickstoff.

Wenn man nun diesen für Diazostickstoff gefundenen Wert von dem bei dem letzten in Versuch V erhaltenen Werte der Stickstoffbestimmung abrechnet, so erhält man einen Gehalt an Stickstoff des untersuchten Kör-

pers, (am 7. Tage nach der Herstellung) welcher mit dem Stickstoffgehalt des umgekochten Zwischenproduktes folgender Konstitution übereinstimmt:



Berechneter Wert:	Gefunden:
9,52 % N	Versuch V: 10,29 % N
	Diazostickstoff: 0,60 % N
	= 9,69 % N

welch letzterer Wert ja auch tatsächlich bei der letzten Bestimmung in Versuch IV gefunden worden war.

Bei der Darstellung der untersuchten Körper, brachte vor allem dies grosse Schwierigkeiten mit sich, dass die Körper nicht kristallisiert erhalten werden konnten, und beim Absaugen infolgedessen ein schleimiger, zäher Niederschlag entstand, der sehr schwer ausgewaschen werden konnte.

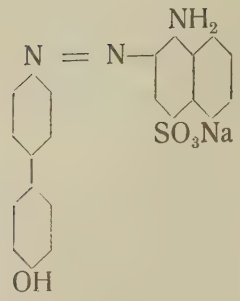
Die Analysen konnten immer erst, nachdem der Körper tagelang im Vakuum zur Trocknung gestanden war, ausgeführt werden. Die Verschiedenheit der Resultate bei den ersten Analysen eines jeden Versuches sind darauf zurückzuführen, dass dieselben nicht immer nach dem gleichen Zeitabschnitt nach der Darstellung des Körpers angefangen werden konnten, da der eine Körper oft bedeutend länger im Vakuum bleiben musste, um zu trocknen, während ein anderer Körper oft in einem viel kürzeren Zeitabschnitt trocken wurde.

Infolgedessen war bei Anfang der Analysen die Zersetzung des Zwischenproduktes bei dem einen Versuch schon weiter fortgeschritten, als bei einem anderen und umgekehrt.

Dieses einfach kombinierte Zwischenprodukt bildet im trockenen Zustande ein schwarzbraunes Pulver, welches sehr schwer verbrennlich ist. Aus diesem Grunde muss bei den Analysen sehr vorsichtig gearbeitet und sehr hoch, teilweise bis zur hellen Rotglut, speziell bei Stickstoffbestimmungen, erhitzt werden.

In dem gleichen Körper, in welchem auf S. 37 der Diazostickstoff bestimmt wurde, wurde nunmehr auch der Azostickstoff bestimmt, und zwar auf folgender Methode:

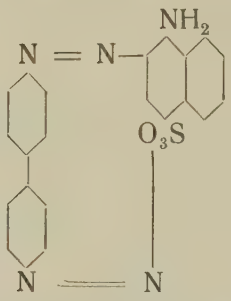
Eine genau abgewogene Menge des Farbstoffes wurde mit 10 ccm einer Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt reduziert, wobei ca. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde; nach dem Erkalten wurde die Reduktionslösung quantitativ in einen Messkolben gegeben, und bis zur Marke (100 ccm) aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden nun 10 ccm mit einer Pipette herausgenommen, etwas verdünnt und mit einer Lösung von 90 gr wasserfreier Soda + 120 gr Seignettesalz in 1000 ccm Wasser bis zur Auflösung des zuerst entstandenen Niederschlages versetzt. Nun wurde der zur Reduktien angewandte Überschuss von Zinnchlorür mit einer eingestellten Permanganatlösung zurücktitriert. Auch in diesem Falle wurden Resulte erhalten, welche sich dem Werte für den Körper



Azostickstoff

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
N = 6,34 %	6,21 %	6,08 %

mehr nähern, als dem Werte für den Körper



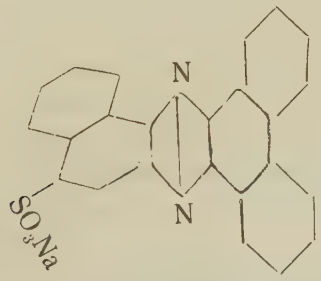
Azostickstoff
Berechneter Wert
N = 6,52 %

Da nun die Resultate der verschiedenen Versuche zeigten, dass es unmöglich ist, das noch Diazostickstoff enthaltende einfach kombinierte Zwischenprodukt des Diphenyls in einer, zur Analyse geeigneten Form zu isolieren, andererseits aber die Resultate durch die Abnahme des Stickstoffgehaltes bewiesen, dass ursprünglich ein Körper gebildet worden war, welcher noch Diazostickstoff (freie Diazogruppe) enthielt, so wurde nunmehr versucht, durch die Spaltungsprodukte dieser Körper Schlüsse auf die Konstitution desselben zu ziehen.

Zuerst wurde versucht, die bei der Spaltung entstehende Diamidonaphtalinsulfosäure zu isolieren; da die-

selbe leicht zersetzlich ist, wurde dieselbe sofort auf folgende Weise in ein Chinoxalin übergeführt:

Der Farbstoff wurde in einer ammoniakalischen Lösung mit Zinkstaub reduziert und die erkaltete Lösung abfiltriert. Dieses Filtrat enthält die bei der Reduktion entstandene Diamidonaphtalinsulfosäure. Nunmehr wurde das Filtrat bis fast zum Sieden erhitzt, mit Essigsäure angesäuert und rasch eine heisse Phenanthrenchinonlösung zugegeben. Kurz nach dem Vermischen der beiden klaren Lösungen trat eine Kristallisation ein, und bald erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei von zitronengelben Nadeln. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Der Körper wurde aus 50 Teilen Wasser, + 50 Teilen Alkohol umkristallisiert und bei 120° C getrocknet (Chem. Ber. 1886, XIX, 1, 1719).



$C_{24}H_{13}N_2SO_3Na$

Bei den Analysen wurden folgende Werte erhalten:

I. 0,1090 gr Subst. gaben 0,2671 gr CO_2 u. 0,0325 gr H_2O = **66,78** % C und **3,30** % H

0,0703 gr Subst. gaben 4,2 ccm N; b = 708 mm; t = 20°C = **6,35** % N

0,2653 gr Subst. gaben 0,1426 gr $BaSO_4$ = **7,35** % S

II. 0,0952 gr Subst. gaben 0,2324 gr CO_2 u. 0,0275 gr H_2O
= **66,57** % C und **3,21** % H
0,1082 gr Subst. gaben 6,3 ccm N; b = 716 mm;
t = 21°C = **6,23** % N
0,1132 gr Subst. gaben 0,0601 gr $BaSO_4$ = **7,29** % S
III. 0,1513 gr Subst. gaben 0,3695 gr CO_2 u. 0,0451 gr H_2O
= 66,61 % C und 3,31 % H
0,1464 gr Subst. gaben 8,8 ccm N; b = 716 mm;
t = 21°C = **6,43** % N;
0,1831 gr Subst. gaben 0,0981 gr $BaSO_4$ = **7,32** % S

Berechnet für $C_{24}H_{13}N_2SO_3Na$		Gefunden		
		I	II	III
C	= 66,66 %	66,78 %	66,57 %	66,61 %
H	= 3,01 %	3,30 %	3,21 %	3,31 %
N	= 6,50 %	6,35 %	6,23 %	6,43 %
S	= 7,45 %	7,35 %	7,29 %	7,32 %
Na	= 5,32 %			
O	= 11,11 %			
Sa.	= 100,00 %			

Um nun aus dem umgekochten Farbstoffe das 4-Amido-4-oxydiphenyl zu erhalten, wurden zuerst Versuche über das Verhalten und die Eigenschaften dieses Körpers angestellt. Zu diesem Zwecke wurde derselbe nach dem Patent No. 52661; Kl. 22 der badischen Anilin- und Soda-Fabrik in grösseren Mengen dargestellt. Dieses Patent lautet:

„100 kg Benzidin werden in 20 kg HCl (20 % HCl) und 1000 Ltr. H_2O gelöst. In diese Lösung lässt man bei 18° C eine Lösung von 3,7 kg Natriumnitrit in 25 Ltr. H_2O laufen. Nach einer $^1/_2$ Stunde gibt man 30 kg Salzsäure (20 % HCl) hinzu und lässt 12 Stunden bei 15—18° C stehen etc.“

Die Ausführung ist nach dem genauen Wortlaut des Patentes unmöglich, da zur Diazotierung einer Amidogruppe theoretisch 2 Moleküle HCl erforderlich sind:
$C_6H_5 \cdot NH_2 + NaNO_2 + 2HCl = C_6H_5N_2 \cdot Cl + NaCl + 2H_2O$
Für die Diazotierung der einen Amidogruppe des Benzidins, also 184 : 73 = 100 : x
= 40 kg HCl auf 100 kg Benzidin, oder 200 kg HCl (20 % HCl) auf 100 kg Benzidin.

Ferner ist zur Diazotierung einer Amidogruppe ein Molekül $NaNO_2$ erforderlich, für Benzidin also
184 : 69 = 100 : X = 37,5 kg $NaNO_2$ auf 100 kg Benzidin.

Nach dieser Nachprüfung muss natürlich der Wortlaut des Urpatentes umgeändert werden, und zwar muss es gleich zu Anfang heissen „10 kg Benzidin anstatt „100 kg Bezidin."

Nach dieser Richtigstellung wurde dann das 4-Amido-4-oxydiphenyl dargestellt. Dieser Körper konnte auch aus dem Reduktionsprodukte des umgekochten einmal kombinierten Farbstoffes isoliert werden; allerdings nur in kleinen Mengen, da bei der Reduktion stets Zersetzungsprodukte von brauner bis schwarzer Farbe entstanden.

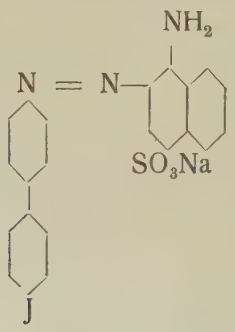
4-Amido-4-oxydiphenyl.

Bei den Analysen dieses Körpers wurden folgende Werte erhalten:

I. 0,1343 gr Subst. gaben 0,3835 gr CO_2 u. 0,0729 gr H_2O
= **77,88 %** C und **6,03 %** H
0,1410 gr Subst. gaben 9,8 ccm N; b = 716 mm;
t = 20°C = **7,48 %** N

Berechnet	Gefunden:
C = 77,83 %	77,88 %
H = 5,94 %	6,03 %
N = 7,56 %	7,48 %
O = 8,64 %	
Sa. = 99,97 %	

Anstatt nun die zweite Diazogruppe des Benzidins ebenfalls zu kombinieren, wurden verschiedene Versuche angestellt, die noch freie zweite Diazogruppe des einfach kombinierten Zwischenproduktes durch Jod, sowie durch Schwefel zu ersetzen, und so einen Körper folgender Konstitution zu erhalten:



Berechnet
J = 23,05 %

Der Ersatz einer Diazogruppe durch Jod findet im Gegensatze zu Chlor, Brom oder Cyan viel leichter statt. Während bei den letzteren die Gegenwart der entsprechenden Kupferoxydulsalze (Kupferchlorür, Kupferbromür) zur Umsetzung notwendig ist, genügt es, bei dem Ersatz der Diazogruppe durch Jod, eine Jodkaliumlösung zu der Diazolösung zu geben. In einem nicht zu kleinen Kolben überlässt man nun die Mischung mehrere Stunden unter Wasserkühlung sich selbst, und erwärmt endlich auf dem Wasserbade so lange, bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfindet. Bei den einzelnen Versuchen wurden folgende Resultate erhalten:

Versuch I.

I. 0,1480 gr Subst. gaben 0,0066 gr Ag J = **2,36** % J
II. 0,1102 gr Subst. gaben 0,0048 gr Ag J = **2,35** % J

Versuch II.

Bei dem zu diesem Versuche hergestellten Körper wurden bei den Analysen folgende Werte für Jod gefunden:

I. 0,2208 gr Subst. gaben 0,0182 gr Ag J = **4,43** % J
II. 0,1477 gr Subst. gaben 0,0121 gr Ag J = **4,40** % J

Versuch III.

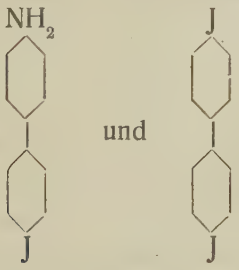
Bei dem zu diesem Versuche hergestellten Körper wurden für den Jodgehalt folgende Werte gefunden:

I. 0,1500 gr Subst. gaben 0,0588 gr Ag J = **21,13** % J
II. 0,1652 gr Subst. gaben 0,0646 gr Ag J = **21,06** % J

Ferner wurde versucht, einen Körper der Konstitution

Berechnet
J = 43,05 %

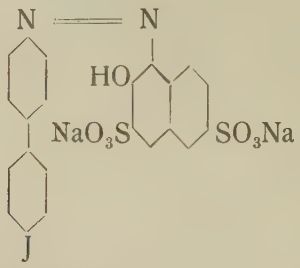
darzustellen, wobei jedoch ein Gemisch von Körpern



erhalten wurde, da bei der Diazotierung des Benzidins etwas zu viel Natriumnitrit angewandt worden war. Die Analysen ergaben für den Jodgehalt folgende Resultate:

I. 0,1136 gr Subst. gaben 0,1060 gr Ag J = **50,35** % J
II. 0,1214 gr Subst. gaben 0,1208 gr Ag J = **50,24** % J

Da diese Versuche zeigten, dass der Eintritt von Jod in den Farbstoff (einfach kombiniertes Zwischenprodukt) stattfand, wurden mit einem derartigen Farbstoffe Ausfärbungen gemacht, um mit solchen des umgekochten, einmal kombinierten Zwischenproduktes zu vergleichen. Dieser Farbstoff wurde dargestellt, indem 1 Molekül tetrazotiertes Benzidin mit 1 Molekül 2, 3, 6-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) kombiniert wurde und an Stelle der zweiten Diazogruppe auf oben beschriebene Art Jod eingeführt wurde.



Mit diesem Farbstoff wurden alsdann Ausfärbungen unter Zusatz von etwas Natriumsulfat von 0,1 % bis 4 % gemacht. Ebenso aus dem umgekochten einfach kombinierten Farbstoff mit den gleichprozentualen Lösungen. Beide Ausfärbungen wurden zum Vergleiche 21 Tage lang gleichmässig belichtet. Es zeigte sich, dass der Jodfarbstoff erstens eine bedeutend sattere Färbung ergab und auch ausgiebiger war, indem noch 3 Nachzüge ausgefärbt werden konnten. Es wurden Nuancen von hellrosa bis dunkelrot erzielt. Ebenso widerstand er den Einflüssen des Lichtes besser und zeigte nach 21 tägiger Belichtung verhältnismässig nur geringe Veränderungen.

Mit einem Farbstoff, in welchem anstatt Jod Schwefel

eingeführt wurde, wurden bei den Ausfärbungen rotviolette Töne erhalten.

Diese letzteren Versuche zeigen nun, dass sich die Diazogruppen in diazo- und tetrazotiertem Benzidin glatt durch Halogen ersetzen lassen, was aus dem Versuche ersichtlich ist, bei welchem bei der Diazotierung des Benzidins etwas überschüssiges Natruimnitrit angewandt worden war, sodass teilweise die zweite Amidogruppe des Benzidins diazotiert wurde, sodass ein höherer Prozentgehalt von Jod gefunden wurde (50,3 % J) als für den Körper berechnet war, in welchem die eine Amidogruppe (nach Diazotierung derselben) des Benzidins durch Jod ersetzt ist (S. 45). Hingegen findet dieser Ersatz bei tetrazotiertem Benzidin, dessen eine Diazogruppe mit einem Molekül, in diesem Falle, naphtionsaurem Natron kombiniert ist, bedeutend schwerer statt, was jedenfalls durch die innere Konstitution dieses einfach kombinierten Zwischenproduktes bedingt wird.

Diese Widerstandsfähigkeit der zweiten Diazogruppe des einfach kombinierten Zwischenproduktes tritt ebenfalls zu Tage bei der Kombination von tetrazotiertem Benzidin mit 2 Molekülen eines Amins, Phenols, etc. zu einem Farbstoffe, indem sich das einfach kombinierte Zwischenprodukt sofort bildet, während dagegen das zweite Molekül erst nach längerem Stehen der Lösung und Erwärmen derselben herangebracht werden kann, und somit dann der eigentliche Farbstoff gebildet wird.

Dieses Verhalten der zweiten Diazogruppe in dem einfach kombinierten Zwischenprodukte des tetrazotierten Benzidins lässt nun darauf schliessen, dass diese noch freie Diazogruppe in einer anderen, speziell festeren Verbindung mit dem Körper selbst steht, als dies in einer gewöhnlichen Diazogruppe der Fall ist.

Da nun nach Vaubel II 281—84, in dem doppelt kombinierten Tetrazodiphenyl (Congo) kein Diazostickstoff vorgefunden wurde, so wurden nach dieser Richtung hin Versuche angestellt.

In dem käuflichen Congo konnte ebenfalls kein Diazostickstoff festgestellt werden; dagegen wurde nun dieser Farbstoff (Congo) frisch dargestellt, durch Kombination von tetrazotiertem Benzidin und einer alkalischen Lösung von 2 Molekülen naphtionsaurem Natron, durch Zugabe von Chlorcalciumlösung in das Kalksalz übergeführt und nach etwa 10 Minuten nach der Kombination abgesaugt und getrocknet. Hiervon wurden alsdann 2 Diazostickstoffbestimmungen ausgeführt, welche folgende Resultate ergaben:

I. 0,2409 gr Substanz gaben 0,00441857 gr N = 1,83 % Diazostickstoff.

II. 0,2850 gr Substanz gaben 0,0054160 gr N = 1,90 % Diazostickstoff.

Hieraus ist wiederum ersichtlich, dass sich bei der Kombination nicht sofort der fertige Farbstoff bildet, sondern dass auch bei der Bildung von Congo das zweite Molekül naphtionsauren Natrons nicht sofort eine Verbindung mit dem einfach kombinierten Zwischenprodukt eingeht, also zur Bildung des eigentlichen Farbstoffes eine gewisse Zeitdauer unbedingt nötig ist.

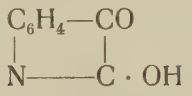
Mit dem Kalksalz des, kurz nach der Kombination, abgesaugten Farbstoffes (Congo) wurde nunmehr ein Reduktionsversuch mitt Witt'scher Lösung (Zinnchlorür in konzentrierter HCl) vorgenommen, um zu sehen, welches Kondensationsprodukt der bei der Reduktion entstehenden Diamidonaphtalinsulfosäure am besten für eine spätere quantitative Bestimmung der Reduktionsprodukte geeignet ist.

Bei der Kondensation in essigsaurer Lösung gibt die Diamidonaphtalinsulfosäure mit

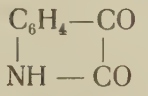
I. Phenanthrenchinon einen zitronengelben Niederschlag von Chinoxalin, welches mit konzentrierter H_2SO_4 eine blaue Färbung gibt.

II. Mit Acenaphtenchinon einen hellen, rosagelben Niederschlag von Chinoxalin, welches mit konzentrierter H_2SO_4 eine rote Färbung gibt.

III. Mit Isatin wurde kein Kondensationsprodukt erhalten, was jedenfalls durch die stabile Konstitution des Isatins bedingt ist:



Stabile Form

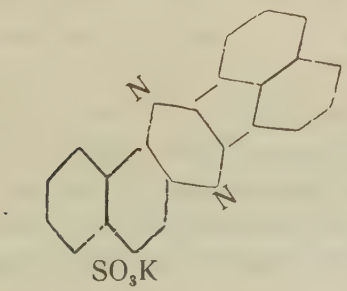


Labile Form

Da das Chinoxalin von Phenanthrenchinon bereits analysiert worden war, wurde nunmehr das Kondensationsprodukt von Acenaphtenchinon dargestellt und näher untersucht:

I. 0,1457 gr Subst. gaben 0,0295 gr K_2SO_4 = **8,99 %** K
0,1841 gr Subst. gaben 11,3 ccm N; b = 718 mm;
t = 21°C = **6,59 %** N
0,1432 gr Subst. gaben 0,3271 gr CO_2 u. 0,0350 gr H_2O
= **62,29 %** C und **2,73 %** H

II. 0,1542 gr Subst. gaben 0,0316 gr K_2SO_4 = **9,18 %** K
0,2323 gr Subst. gaben 0,1302 gr $BaSO_4$ = **7,49 %** S



Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 62,56 %	62,29 %	
H = 2,60 %	2,73 %	
N = 6,63 %	6,59 %	
S = 7,58 %		7,49 %
K = 9,24 %	8,99 %	9,18 %
O = 11,37 %		
Sa. = 99,98 %		

Nach dieser Darstellung und Analysierung des Chinoxalins von Acenaphtenchinon wurde nunmehr versucht, Congo durch Reduktion in seine beiden Komponenten zu zerlegen. Zu diesem Zwecke wurden 25 gr Congo in 200 ccm Wasser gelöst, 2 gr Chlorammon zugegeben und heiss 60 gr Zinkstaub portionsweise eingetragen. Nachdem die Lösung entfärbt war, wurde heiss abgesaugt. Beim Erkalten des Reduktionsfiltrates zeigte sich ein Niederschlag von Benzidin, welcher nach längerem Stehen und guter Abkühlung der Lösung abfiltriert wurde. Nach der Trocknung betrug das Gewicht des auskristallisierten Benzidins 1,4 gr.

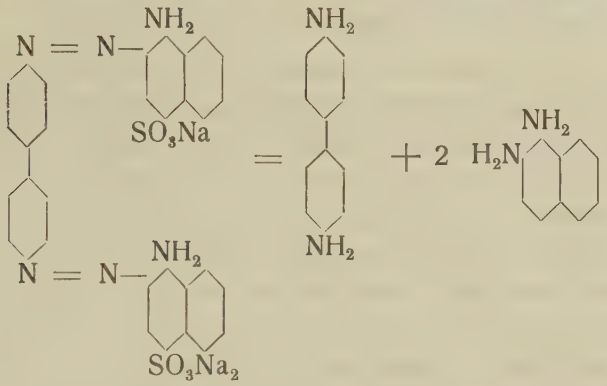
Um das in Zinkstaub zurückgehaltene Benzidin zu erhalten, wurde derselbe mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestelliert, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit Glaubersalzlösung versetzt. Hieraus wurden 4,6 gr schwefelsaures Benzidin erhalten.

Das Reduktionsfiltrat, welches nun die entstandene Diamidonaphtalinsulfosäure enthält, wurde mit Essigsäure angesäuert, etwas Natriumacetat zugefügt, und heiss mit einer kochenden Phenanthrenchinonlösung zusammengebracht. Beim Erkalten bildete sich ein dicker Nieder-

schlag von Chinoxalin, welcher abgesaugt, getrocknet und gewogen wurde: 15,4 gr Chinoxalin.

Zum Filtrat des Chinoxalins wurde zur Kontrolle nochmals Phenanthrenchinonlösung gegeben, jedoch bildete sich kein Chinoxalin mehr.

25 gr Congo sollten bei der Reduktion ergeben:



Mol.-Gew. 696. Mol.-Gew. 184. Mol.-Gew. 520.

= 6,60 gr Benzidin und 18,67 gr Diamidonaphtalinsulfosäure oder 31,02 gr Chinoxalin.

Erhalten wurden bei der Reduktion:

3,6 gr Benzidin und

15,4 gr Chinoxalin.

Sonach wurde nur etwas mehr als die Hälfte der beiden Komponenten des Farbstoffes bei der Reduktion wiedergewonnen.

Diese Resultate zeigen, dass bei der Reduktion von Farbstoffen neben der Rückbildung der beiden Komponenten noch andere Zersetzungsprodukte entstehen.

Um zu sehen, ob dieser Fall bei allen Farbstoffen eintritt, wurde ein Farbstoff aus diazotiertem Anilin und Naphtionat hergestellt. Ferner sollte hierbei beobachtet werden, ob die Kondensation der Diamidonaphtalinsulfo-

säure mit Phenanthrenchinon zu einem Chinoxalin quantitativ verläuft.

Zu diesem Zwecke wurden 15 gr Anilin in 500 ccm Wasser und 50 gr roher Salzsäure gelöst, und mit einer Lösung von 11,2 gr Natriumnitrit in 50 ccm Wasser diazotiert, unter Zugabe von soviel Eis, dass eine Temperatur von 10° C nicht überschritten wurde.

Die Diazolösung wurde alsdann zu einer Lösung von 58 gr Naphtionsalz und 41 gr essigsaurem Natron in 1000 ccm Wasser langsam unter gutem Umrühren gegeben. Anfangs entstand eine braunrote Färbung; nach kurzer Zeit bildete sich ein dicker, brauner Niederschlag. Nach 12stündigem Stehen der Lösung wurde aufgekocht, und durch Zugabe von Soda das Natronsalz des Farbstoffes hergestellt. Dasselbe stellt einen leuchtenden orangeroten Niederschlag dar, welcher sich leicht filtrieren lässt. Nach dem Eindampfen und Erkalten der Lösung wurde der Farbstoff abgesaugt und getrocknet.

Von diesem Farbstoff wurden 2 Reduktionen gemacht, und zwar die eine mit Witt'scher Lösung (Zinnchlorür und Salzsäure), die andere mit Zinkstaub und Ammoniak, um zu sehen, welche von beiden Reduktionsmethoden die besseren Resultate ergibt.

Zu diesem Zwecke wurde die erste Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure ausgeführt. Hierzu wurden 56 gr Farbstoff in 200 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 80 gr Zinnchlorür in 96 gr Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,163 zugegeben. Nun wurde bis zur Entfärbung gekocht, dann alkalisch gemacht, und das Anilin mit Wasserdampf übertrieben.

Um das erhaltene Anilin durch Titration bestimmen

zu können, wird eine Permanganatlösung mit $^1/_{10}$ n. Tiosulfat eingestellt:

10 ccm Permanganatlösung verbrauchten 28,9 ccm $^1/_{10}$ n. Thiosulfat.

1 ccm $^1/_{10}$ n. Thiosulfat entspricht 0,0008 gr 0
28,9 ccm $^1/_{10}$ n. Thiosulfat entsprechen 0,02312 gr 0.

1 ccm Permaganatlösung entspricht also 0,002312 gr 0.

Mit dieser eingestellten Permanganatlösung wurde der Gehalt einer Natriumnitritlösung bestimmt.

Man gibt in eine Schale 20 ccm der eingestellten Permangenatlösung, säuert mit etwas Schwefelsäure an, verdünnt mit Wasser und erwärmt auf ca. 40° C. Nun lässt man die Nitritlösung aus einer Bürette zufliessen, wobei HNO_2 zu HNO_3 oxydiert wird. Die Entfärbung der Lösung zeigt den Endpunkt der Oxydation an.

20 ccm Permanganatlösung verbrauchten 1,8 ccm Nitritl.
1 ccm „ entspricht 0,002312 gr 0
20 ccm „ entsprechen 0,04624 gr 0

$$NaNo_2 : 0 = X : 0{,}04624$$
$$69 : 16 = X : 0{,}04624$$
$$X = \frac{69 \cdot 0{,}04624}{16}$$
$$= 0{,}1994 \text{ gr } NaNO_2 = 1{,}8 \text{ ccm Nitritl.}$$

1,8 ccm : 0,1994 gr = 100 ccm : X

$$X = \frac{19{,}94}{1{,}8} = 11{,}077 \text{ gr } NaNO_2 \text{ in 100 ccm Nitritl.}$$
$$= \mathbf{0{,}11077} \text{ gr } NaNO_2 \text{ in } \mathbf{1} \text{ ccm „}$$

Zur Diazotierung der übergegangenen Menge von Anilin wurden 70,2 ccm der eingestellten Natriumnitritlösung verbraucht.

$$0{,}11077 \cdot 70{,}2 = 7{,}776054 \text{ gr } NaNO_2$$
$$NaNO_2 : C_6H_5NH_2 = 7{,}776054 \text{ gr } NaNO_2 : X$$
$$69 : 93 = 7{,}776054 \text{ „ „ } : X$$
$$X = \frac{\mathbf{93.7{,}776054}}{69} = \mathbf{10{,}4807} \text{ gr } C_6H_5 \cdot NH_2$$

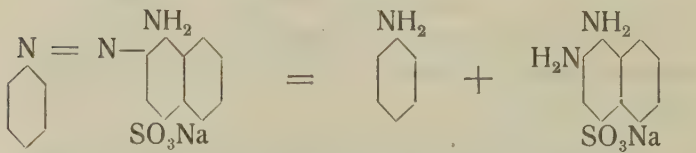
Da nun die Lösung scheinbar noch nicht vollständig reduziert war, wurde noch etwas Zinkstaub und Ammoniak zugegeben und noch längere Zeit mit Dampf aufgekocht, wobei noch mehr Anilin überging. Das Wasserdampfdestillat wurde ebenfalls mit Natriumnitritlösung titriert, wobei 12,5 ccm Nitritlösung verbraucht wurden, welche 1,8652 gr Anilin entsprechen. Die Gesamtmenge des gefundenen Anilins beträgt also

10,4807 gr
\+ 1,8652 gr
= 12,3459 gr Anilin.

Die Reduktionslösung wurde alsdann filtriert und auf ein Volumen von 1800 ccm gebracht. Hiervon wurden 60 ccm herausgenommen, Natriumacetat zugegeben, mit Essigsäure angesäuert und aufgekocht. Darauf wurde eine heisse Phenathrenchinonlösung zugegeben. Nach dem Erkalten wurde das gebildete Chinoxalin abfiltriert, und im Filtrate durch Zugabe von etwas überschüssiger Phenanthrenchinonlösung nachgeprüft, ob noch ein Niederschlag von Chinoxalin sich bilden würde, was aber nicht der Fall war.

Das abgesaugte Chinoxalin wurde getrocknet und ergab ein Gewicht von 1,32 gr, sodass sich die Gesamtmenge des Chinoxalins auf **39,60** gr beläuft.

56 gr Farbstoff sollten bei der Reduktion ergeben:



Mol.-Gew. 349. Mol.-Gew. 93. Mol.-Gew. 260.

= 14,92 gr Anilin und
41,71 gr Diamidonaphtalinsulfosäure, oder
69,30 gr Chinoxalin.

Erhalten wurde bei der Reduktion:

12,4807 gr Anilin
39,60 gr Chinoxalin (Mol.-Gew. 432).

Die zweite Reduktion wurde mit Zinkstaub und Chlorammon ausgeführt. Hierzu wurden 30 gr Farbstoff und 3 gr Chlorammon in 100 ccm heissem Wasser gelöst. und portionsweise 50 gr Zinkstaub eingetragen, wobei sich ein ziemlich starker Geruch nach Anilin bemerkbar machte. Der Kolben, in welchem die Reduktion ausgeführt wurde, wurde alsdann sofort verschlossen, ein Kühler vorgelegt und mit Wasserdampf aufgekocht, bis vollständige Entfärbung eingetreten war, wobei das mit Wasserdampf übergehende Anilin aufgefangen wurde. Nach beendigter Reduktion wurde noch etwas Kalilauge zugegeben, und solange mit Wasserdampf das entstehende Anilin übergetrieben, bis mit Chlorkalk keine Anilinreaktion mehr eintrat.

Von dem Wasserdampfdestilat, welches 1760 ccm betrug, wurden 100 ccm mit der eingestellten Natriumnitritlösung titriert und verbrauchten dieselben 1,0 ccm Nitritlösung.

100 ccm Anilinlösung entsprechen also 0,11077 gr $NaNO_2$
1760 ccm „ „ „ 1,9495 gr $NaNO_2$

$$93 : 69 = X : 1{,}9495$$

$$X = \frac{93 \cdot 1{,}9495}{69} = 2{,}6275 \text{ gr Anilin.}$$

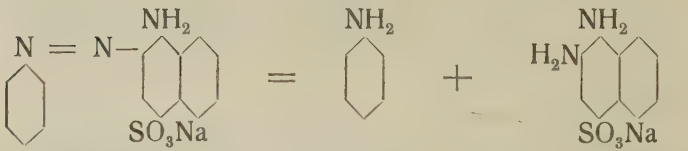
Nun wurde noch ca. 2 Stunden lang nach Zugabe von etwas Zinkstaub und Ammoniak mit Wasserdampf destilliert, und das ganze Wasserdampfdestillat mit Nitritlösung titriert. Hierzu wurden nochmals 32,6 ccm Nitritlösung verbraucht, welche **4,8671** gr Anilin entsprechen.

Die Gesamtmenge des gefundenen Anilins beträgt also

2,6275 gr
+ 4,8671 gr
= 7,4946 gr Anilin.

Nach der Wasserdampfdestillation wurde die Reduktionslösung in der nun die Diamidonaphtalinsulfosäure enthalten sein muss, neutralisiert, und dann solange mit Sodalösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand, um Zink auszufällen. Dann wurde abfiltriert, gut ausgewaschen, eingedampft, und auf ein Volumen von 1800 ccm gebracht. Hiervon wurden 60 ccm herausgenommen, mit Natriumacetat und Eisessig versetzt, erwärmt und mit einer heissen Phenanthrenchinonlösung zusammengegeben. Nach dem Erkalten der Lösung wurde das entstandene Chinoxalin abgesaugt und getrocknet. Das Gewicht betrug 1,21 gr, sodass sich für die Gesamtmenge von Chinoxalin ein Gewicht von **36,3** gr ergibt.

30 gr Farbstoff sollten bei der Reduktion ergeben:



Mol.-Gew. 349. Mol.-Gew. 93. Mol.-Gew. 260.

= 8,00 gr Anilin und
22,34 gr Diamidonaphtalinsulfosäure, oder
36,73 gr Chinoxalin (Mol.-Gew. 432).

Erhalten wurde bei der Reduktion:
7,4946 gr Anilin und
36,3 gr Chinoxalin

Wie aus den Resultaten der beiden Reduktionen ersichtlich ist, eignet sich die Methode mit Zinkstaub und Chlorammon zur Reduktion für Farbstoffe besser, als

diejenige mit Witt'scher Lösung, da bei letzterer nur etwas mehr als die Hälfte der beiden Komponenten zurückgewonnen werden konnte, und sich speziell bei der Reduktion von Congo teilweise schmierige Spaltungsprodukte bildeten, welche zur quantitativen Untersuchung und Bestimmung der Reduktionsprodukte nicht mehr geeignet sind, wogegen bei der ammoniakalischen Zinkstaubreduktion keine weiteren Zersetzungsprodukte zu beobachten waren, sondern sich eine glatte Spaltung des Farbstoffes in seine beiden Komponenten (Anilin und Diamidonaphtalinsulfosäure) vollzog. Allerdings muss bei dieser Methode vor allem darauf geachtet werden, dass der abfiltrierte Zinkstaub der erkalteten Reduktionslösung mit geeigneten Lösungsmitteln (der einen Komponente) vollständig ausgezogen wird, da derselbe sonst einen grossen Teil des entstandenen Reduktionsproduktes zurückhält, was sogar bei der Reduktion des Farbstoffes aus diazotiertem Anilin und naphtionsaurem Natron der Fall war, und es aus der vorangehenden quantitativen Reduktion dieses Farbstoffes ersichtlich ist, wie schwer das durch die Reduktion zurückgebildete Anilin sich mit Wasserdampf übertreiben liess. Noch viel schwieriger ist die Zurückgewinnung der einen Komponente, wenn, wie bei Congo, dieselbe beim Erkalten der Reduktionslösung sich als fester Körper abscheidet.

Obwohl nun bei der ammoniakalischen Zinkstaubreduktion des Farbstoffes aus diazotiertem Anilin und naphtionsaurem Natron beinahe genau die beiden angewandten Komponenten wieder zurückgewonnen werden konnten, so gelang es bei der Reduktion von Congo doch nur, nach dieser Methode, einen geringen Teil mehr als die Hälfte des zur Bildung des angewandten

Farbstoffes nötigen Benzidins und naphtionsauren Natrons, welch letzteres nach der Reduktion als Diamidonaphtalinsulfosäure vorliegt, zurückzugewinnen.

Die Reduktion von Congo zeigt also, dass neben der Spaltung in die Ausgangsprodukte noch zur Hälfte andere Spaltungsprodukte entstehen, welche aber nicht weiter bestimmt werden konnten. Dies beruht jedenfalls auf der Konstitution des Farbstoffes, und scheint hierbei bei der Reduktion eine weitere Spaltung und Salzbildung vor sich zu gehen, da nicht nur von einer, sondern von beiden Komponenten, fast nur genau die Hälfte erhalten werden konnte.

Schlusswort.

Durch die Ergebnisse dieser Versuche ist wohl anzunehmen, dass bei der Kombination von 1 Molekül Tetrazodiphenyl und 1 Molekül eines Amins oder Phenols ein Körper gebildet wird, welcher in der wässerigen Lösung die noch freie Diazogruppe ebenfalls an das eine Molekül der einen Komponente gebunden enthält, aber in trockenem Zustande jedoch nicht isolierbar ist.

Hierfür spricht vor allem das Verhalten eben dieser zweiten, noch freien Diazogruppe des einfach kombinierten Zwischenproduktes, welche erst nach längerem Stehenlassen der Lösung und Aufkochen derselben mit einem zweiten Molekül eines Amins oder Phenols kombiniert werden kann.

Diese zweite Diazogruppe zeigt somit ein ganz anderes Verhalten gegenüber der an erster Stelle kombinierten Diazogruppe, welch letztere sofort nach dem Zusammengeben der Tetrazodiphenylchloridlösung und einer alkalischen Lösung eines Amins etc. kombiniert, und so sofort das einfach kombinierte Zwischenprodukt des Tetrazodiphenyls bildet.

Eine gleiche Widerstandsfähigkeit dieser zweiten Diazogruppe des einfach kombinierten Tetrazodiphenyls zeigte sich bei den Versuchen, dieselbe durch Halogen zu ersetzen, wobei stets nur ein gewisser Teil der Diazogruppe durch Jod ersetzt wurde, wogegen bei dem

diazo- und tetrazotierten Benzidin auf diesem Wege ohne jegliche Schwierigkeiten Jod eingeführt werden konnte, also der Ersatz der Diazogruppe durch Halogen vollständig glatt vor sich ging.

Die beiden Diazogruppen eines tetratozierten Diphenyls müssen natürlich ursprünglich die gleiche innere Konstitution haben, also somit auch die gleiche Widerstandsfähigkeit, resp. Neigung zur Kombination oder Ersatz zeigen.

Dieses gleiche Verhalten der beiden Diazogruppen ändert sich in dem Momente, sobald die eine Diazogruppe des Diphenyls mit einem Molekül eines Amins etc. kombiniert ist, was sich ja bei der weiteren Kombination des einfach kombinierten Zwischenproduktes mit einem zweiten Molekül, oder bei dem Ersatz der zweiten, noch freien Diazogruppe des einfach kombinierten Zwischenproduktes durch Halogen augenfällig zeigt. Dieses veränderte Verhalten der zweiten Diazogruppe muss nun darauf beruhen, dass bei der Kombination der einen Diazogruppe eines tetrazotierten Diphenyls mit einem Molekül eines Amins etc. gleichzeitig auch eine gewisse Veränderung in der zweiten Diazogruppe vor sich geht, welche derselben eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen Ersatz, oder gegen eine weitere Kombination mit einem zweiten Molekül eines Amins etc. verleiht, als sie einer einfachen Diazogruppe zukommt.

Dass diese Veränderung der zweiten Diazogruppe des einfach kombinierten Zwischenproduktes auf die innere Konstitution dieses Körpers zurückzuführen ist, erhellt daraus, dass es trotzdem glatt gelingt, diese zweite Diazogruppe mit einem zweiten Molekül einer anderen Komponente zu kombinieren, wie aus den Analysen der

gemischten Farbstoffe ersichtlich ist, welch letzteren durch das Ausfällen des Farbstoffes etwas Kochsalz beigemengt ist.

Obwohl es in der Farbstofftechnik schon längst bekannt war, dass die Kombination der zweiten Diazogruppe eines tetrazotierten Diphenyls, in welcher die erste Diazogruppe bereits kombiniert ist, mit einem zweiten Molekül eines Amins etc. erst nach Verlauf von ca. 24 Stunden erfolgt, so war trotzdem bis jetzt noch nie eine nähere Untersuchung über die Ursache dieser Beobachtung angestellt worden.

Die Reihe der vorangehenden Versuche zeigt nun, dass bei der Kombination der ersten Diazogruppe eines tatrazotierten Diphenyls mit einem Molekül eines Amins, Phenols etc. auch tatsächlich mit der zweiten Diazogruppe des Diphenyls eine Veränderung vor sich geht, wobei jedoch der Charakter einer Diazogruppe im Grunde genommen gewahrt bleibt, indem dieselbe noch mit einem zweiten Molekül eines Amins, Phenols etc. kombiniert werden kann, und auch ein Ersatz durch Halogen möglich ist, wobei jedoch eine viel geringere Neigung hierzu zu Tage tritt, gegenüber der Neigung der ersten Diazogruppe eines tetrazotierten Diphenyls zur Kombination, oder im Vergleich zu einer solchen eines einfachen Amins.

Diese Veränderung kann nun lediglich darauf beruhen, dass in der zweiten Diazogruppe des Diphenyls, welcher ursprünglich die Konstitution $N = N \cdot Cl$ zukommt, nach der Kombination der ersten Diazogruppe, das Chloratom ausgeschieden wird, und eine Bindung mit dem einem Molekül der ersten Komponente zu stande kommt.

Wie auf Seite 15 angegeben wurde, konnte bei der Zersetzung des einfach kombinierten Zwischenproduktes des tetrazotierten Benzidins mit Salpetersäure kein Chlor nachgewiesen werden, was also auf den Austritt des Chloratoms der zweiten Diazogruppe hinweist, und somit eine Bindung der N = N· Gruppe an das eine Molekül der ersten Komponente erfordert.

Dies erklärt nun auch die grössere Widerstandsfähigkeit der zweiten Diazogruppe eines einfach kombinierten Zwischenproduktes eines Diphenyls gegen einen Ersatz derselben durch Halogen, und die bedingte längere Zeitdauer zu einer weiteren Kombination mit einem zweiten Molekül eines Amins oder Phenols etc.

Lebenslauf.

Ich, Paul Franz Ludwig Neunhoeffer, geb. zu Herbrechtingen a/der Brenz, am 29. Februar 1884, Sohn des Fabrikanten Paul Neunhoeffer in Heidenheim a/der Brenz, und dessen Gemahlin Anna, geb. Sterz, württembergischer Staatsangehörigkeit, evangelischer Konfession, absolvierte im Juli 1903 das Realgymnasium zu Mannheim.

Vom Wintersemester 1903/04 bis Sommersemester 1907 studierte ich an der kgl. Technischen Hochschule zu München, und bestand im Juli 1907 mein anorganisches und organisches Verbandsexamen.

Von Oktober 1907 bis Oktober 1908 diente ich als Einjährig-Freiwilliger im Dragoner-Regiment „Königin Olga“ (1. Württ.) No. 25 zu Ludwigsburg.

Wintersemester 1908/09 bis Sommersemester 1910 war ich abermals an der kgl. Technischen Hochschule zu München imatrikuliert, und setzte dann meine Studien im Wintersemester 1910/11 und Sommersemester 1911 an der kgl. Universität zu München fort.